

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3447635 A1

⑤ Int. Cl. 4:
H01L 31/18
B 05 D 5/06

⑦ Aktenzeichen: P 34 47 635.0
② Anmeldetag: 28. 12. 84
④ Offenlegungstag: 18. 7. 85

DE 3447635 A1

⑩ Unionspriorität: ③ ③ ③
28.12.83 JP P246949/83

⑦ Anmelder:
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

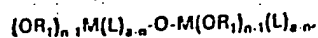
⑬ Vertreter:
Bardehle, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Pagenberg, J.,
Dr.jur., Rechtsanw.; Dost, W., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Altenburg, U., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.;
Frohwitter, B., Dipl.-Ing.; Gravenreuth Frhr. von, G.,
Dipl.-Ing.(FH), Rechtsanw., 8000 München

⑦ Erfinder:
Okunaka, Masaaki, Fijisawa, JP; Nakatani, Mitsuo,
Yokohama, JP; Matsuyama, Haruhiko, Hiratsuka, JP;
Yokono, Hitoshi, Fijisawa, JP; Isogai, Tokio, Katsuta,
JP; Saitoh, Tadashi, Tokio/Tokyo, JP; Matsukuma,
Kunihiro; Midorikawa, Sumiyuki, Hitachi, JP; Suzuki,
Satoru, Yokohama, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren zur Herstellung von Solarzellen

Verfahren zur Herstellung von Solarzellen, welches die Anwendung einer Zusammensetzung zur Bildung einer Anti-Reflexions-Beschichtung auf einer Seite einer Siliciausgangsplatte, die einen p-n-Übergang enthält, das Aufbringen bzw. Aufdrucken einer Silberpaste auf vorbestimmten Flächen der Beschichtung und Hitzebehandlung der entstehenden Platte bei einer Temperatur von 400 bis 900°C zur Vervollständigung einer Anti-Reflexions-Beschichtung und eines Kontakts auf der lichtempfangenden Seite beinhaltet, dadurch charakterisiert, das die Zusammensetzung zur Bildung der Anti-Reflexions-Beschichtung als notwendige Bestandteile (a) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus den Metallkomplexen mit organischen Liganden, die durch die allgemeine Formel $M(OR_1)_n(L)_{a-n}$ dargestellt werden, wobei M ein Metall ausgewählt aus Zn, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo und W ist; R_1 ist eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe; L ist ein organischer Ligand, der eine nichthydrolysierbare Bindung mit dem Metallion bildet; a ist die Wertigkeit des Metalls M und n ist eine ganze Zahl gemäß der Bedingung $1 \leq n < a$, und hydrolytischen Kondensationsprodukten davon, dargestellt durch die allgemeine Formel



(b) wenigstens eine Organozinnverbindung, und (c) ein Lösungsmittel enthält.

DE 3447635 A1

PATENT UND RECHTSANWÄLTE
BARDEHLE, PAGENBERG, DOST, ALTENBURG & PARTNER

RECHTSANWÄLTE

JOCHEN PAGENBERG DR. JUR. LL. M. HARVARD

BERNHARD FROHWITTER DIPL.-ING.

GÜNTER FRHR. V. GRAVENREUTH DIPL.-ING. (FH)

PATENTANWÄLTE - EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

HEINZ BARDEHLE DIPL.-ING.

WOLFGANG A. DOST DR. DIPL.-CHEM.

UDO W. ALTENBURG DIPL.-PHYS.

3447635

POSTFACH 860620, 8000 MÜNCHEN 86

TELEFON (089) 980361

TELEX 522791 pad d

CABLE: PADBÜRO MÜNCHEN

BÜRO: GALILEIPLATZ 1, 8 MÜNCHEN 8

DATUM 28. Dezember 1984

A 5967 D/La/ln

1

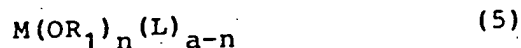
5

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Solarzellen, das die Anwen-
dung einer Zusammensetzung zur Bildung einer Anti-
Reflexions-Beschichtung auf einer Seite eines Silicium-
substrats, das einen p-n-Übergang enthält, Aufbringen
15 einer Silberpaste zur Kontaktbildung an vorbestimmten
Flächen der Beschichtung und Hitzebehandlung der ent-
stehenden Platte bei einer Temperatur von 400 bis 900 °C
zur Vervollständigung einer Anti-Reflexions-Beschichtung
und eines Kontakts auf der lichtempfangenden Seite bein-
20 haltet, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusammensetzung zur Bildung der Anti-Reflexions-
Beschichtung als wesentliche Komponenten

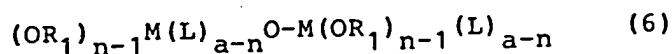
- 1 (a) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die Metallkomplexverbindungen, die organische Liganden enthalten und durch die allgemeine Formel (5) dargestellt werden

5



- und hydrolytische Kondensationsprodukte der Verbindungen nach Formel (5), die durch die allgemeine Formel (6) dargestellt werden

10



- umfaßt, wobei M ein Metall, ausgewählt aus Zn, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo und W, OR_1 eine Alkoxylgruppe, R_1 eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, L ein organischer Ligand, der eine nicht hydrolysierbare Bindung mit dem Metallion bildet, a die Wertigkeit des Metalls M und n eine ganze Zahl ist, die die Bedingung $1 \leq n < a$ erfüllt,

20

- (b) mindestens eine Organozinnverbindung, und
(c) ein Lösungsmittel enthält.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der organische Ligand L ein β -Diketoanion, dargestellt durch die allgemeine Formel

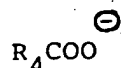
30



ist, wobei R_2 und R_3 C_1 - C_{18} -Alkylgruppen sind.

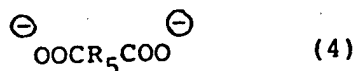
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der organische Ligand ein Carboxylatanion, dargestellt durch die allgemeine Formel

35



1 ist, wobei R_4 eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der organische Li-
gand L ein Dicarboxylatanion, dargestellt durch die
5 allgemeine Formel



ist, wobei R_5 eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_{10} -
Alkengruppe ist.

10

5. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das β -Diketoanion
 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ ist.

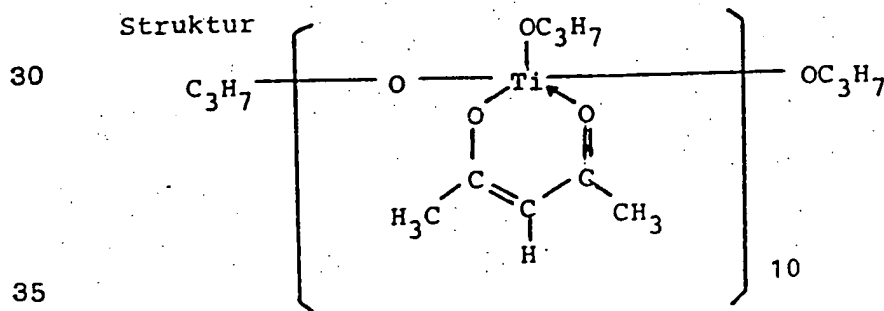
6. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Carboxylatanion
15 $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ oder $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^\ominus$ ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Dicarboxylat-
anion $\text{OOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^\ominus$ ist.

20

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden
Ansprüche, bei dem die Metallkomplexverbindung nach
Formel (5) $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$,
 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCOC}_3\text{H}_7)$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})$ oder
25 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCHCOOCH}_3)_2$ ist.

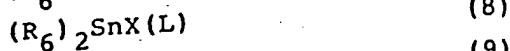
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
bei dem das hydrolytische Kondensationsprodukt die
Struktur



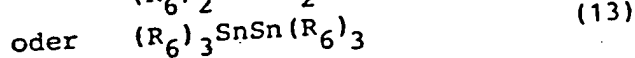
hat.

- 1 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Organozinnverbindung wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen, die durch folgende allgemeine Formeln dargestellt werden, ist:

5



10



- 15 wobei R_6 eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, L ein organischer Ligand, dargestellt durch die Formeln (2), (3), oder (4) und X ein Hydroxidion, Halogenidion oder Nitration ist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem die Organozinnverbindung wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus $C_4H_9SnO(CH_3COCHCOCH_3)$, $CH_3Sn(O)(OCOC_7H_{15})$, $(C_4H_9)_2Sn(OH)(CH_3COCHCOOC_3H_7)$, $(C_4H_9)_2Sn(OH)(OCOC_7H_{15})$, $C_4H_9Sn(OH)(CH_3COCHCOCH_3)_2$, $CH_3Sn(OH)(OCOC_7H_{15})_2$, $(C_4H_9)_2SnCl(CH_3COCHCOCOOC_3H_7)$, $(C_4H_9)_2Sn(NO_3)(OCOC_7H_{15})$, $(CH_3)_2Sn(OH)(NO_3)$, $C_4H_9Sn(NO_3)(CH_3COCHCOC_7H_{15})_2$, $(CH_3)_3Sn(CH_3COCHCOCH_3)$, $(CH_3)_2Sn(OCOCH=CHCOO)$, $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_2H_5)_2$ und $(CH_3)_3SnSn(CH_3)_3$ ist.

- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem $C_4H_9Sn(O)(CH_3COCHCOCH_3)$ durch Umsetzung von $C_4H_9Sn(O)(OH)$ mit $CH_3COCH_2COCH_3$ hergestellt wurde.

- 35 13. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem $CH_3Sn(O)(OCOC_7H_{15})$ durch Umsetzung von $CH_3Sn(O)(OH)$ mit $C_7H_{15}COOH$ hergestellt wurde.

- 1 14. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem
 $(C_4H_9)_2Sn(OH)(CH_3COCHCOOC_3H_7)$ durch Umsetzung von
 $(C_4H_9)_2Sn(O)$ mit $CH_3COCH_2COOC_3H_7$ hergestellt wurde.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem
 $(CH_3)_2Sn(OH)(OCOC_3H_7)$ durch Umsetzung von $(CH_3)_2Sn(O)$
mit C_3H_7COOH hergestellt wurde.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem
 $C_4H_9Sn(OH)(CH_3COCHCOCH_3)_2$ durch Umsetzung von
 $C_4H_9Sn(O)(OH)$ mit $CH_3COCH_2COCH_3$ hergestellt wurde.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem
 $CH_3Sn(OH)(OCOC_7H_{15})$ durch Umsetzung von $CH_3Sn(O)(OH)$
mit $C_7H_{15}COOH$ hergestellt wurde.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem eine Verbindung,
dargestellt durch die Formel $(R_6)Sn(O)(OH)$ oder
 $(R_6)_2Sn(O)$ anstelle der Verbindung verwendet wird, die
durch die Formeln $(R_6)Sn(O)(L)$, $(R_6)_2SnX(L)$ oder
 $(R_6)SnX(L)_2$ dargestellt wird.
- 25 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
bei dem das molare Mischungsverhältnis von wenigstens
einer Verbindung ausgewählt aus Metallkomplexverbindungen, die organische Liganden enthalten, und den
hydrolytischen Kondensationsprodukten davon zu wenigstens einer Organozinnverbindung von 1:0,05 bis zu
1:3,0 beträgt.
- 30 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
bei dem das Mischungsverhältnis der Summe von (a)
wenigstens einer Verbindung ausgewählt aus den Metallkomplexverbindungen, die organische Liganden enthalten,
und den hydrolytischen Kondensationsprodukten davon
35 und (b) wenigstens einer Organozinnverbindung zu (c)

- 1 dem Lösungsmittel von 5:95 bis zu 50:50, bezogen auf das Gewicht, beträgt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem der Mischungsanteil des Lösungsmittels 60 bis 80 %, bezogen auf das Gewicht, beträgt.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem das Lösungsmittel die Metallkomplexverbindung, die organische Liganden enthält, das hydrolytische Kondensationsprodukt und die Organozinnverbindung löst.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem das Lösungsmittel ein Alkohol wie Ethanol und Isopropanol, ein Ethylenglykolmonoalkylether oder eine Mischung dieser Verbindungen ist.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem die Aufbringung der Zusammensetzung durch eines der folgenden Verfahren durchgeführt wird: Schleuder-
gußverfahren, Aufwalzbeschichtung, Eintauchen, Sprühen, Siebdruck.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem die Silberpaste ein Silberpulver als Hauptkomponente und ein Pulver aus Ti, Mg oder Ni und eine Borsilikatglasmasse als zusätzliche Komponenten enthält.
26. Solarzellen, die nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wurden.

3447635

- 7 -

1 HITACHI, LTD.
Kanda Surugadai 4-chome
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

28. Dezember 1984

A 5967 D/La/ln

5

B e s c h r e i b u n g

10

Verfahren zur Herstellung von Solarzellen

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen, und ist insbesondere auf ein Verfahren für die Herstellung einer Anti-Reflexions-Beschichtung auf einem Siliciumsubstrat, welches einen p-n-Übergang enthält, gerichtet.

20

Der Umwandlungs-Wirkungsgrad bzw. Wirkungsgrad von Solarzellen wird durch Bedeckung der lichtempfangenden Oberfläche des Substrats mit einer Anti-Reflexions-Beschichtung, um Oberflächenreflexion von einfallendem Licht zu vermei-

25 den, erhöht. Diese Anti-Reflexions-Beschichtung ist ein Metalloxidfilm mit einer Dicke von $\lambda/4 n$ (λ : Wellenlänge des einfallenden Lichts; n : Brechungsindex des Metalloxidfilms) welcher auf der Vorderseite des Substrats gebildet ist. Der Metalloxidfilm wird zum Beispiel durch (a) Vakuum-
30 bedampfung, (b) Spritzen oder Sprühen, (c) chemische Bedampfung, oder (d) Beschichtung und Brennen des Metallkomplexes hergestellt. Von diesen Verfahren sind (a), (b), und (c) von geringer Produktivität, da ein Vakuumsystem für die Filmbildung verwendet wird, und alle Verfahren (a)
35 bis (d) erfordern, nach Bildung der Anti-Reflexions-Beschichtung auf der gesamten Fläche der lichtempfangenden

- 1 Seite des Substrats, die lokale Entfernung des Films durch Ätzen und Bildung eines Kollektorkontakts auf der freigelegten Fläche.
- 5 Um diese Nachteile zu eliminieren, wurde ein Verfahren vorgeschlagen, das die Beschichtung eines Siliciumsubstrats, welches einen p-n-Übergang enthält, mit einem Metallkomplex, Aufbringen bzw. Aufdrucken einer leitfähigen Silberpaste an vorher festgelegten Positionen der Beschichtung
- 10 und die Hitzebehandlung des entstehenden Substrats zur gleichzeitigen Vervollständigung einer Anti-Reflexions-Beschichtung und eines Silberkontakts, wodurch der Kontakt des Silbers mit dem Siliciumsubstrat erreicht wird, beinhaltet (IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seiten
- 15 360-361 (1976)).

Es wurde jedoch gefunden, daß die nach diesem Verfahren hergestellten Solarzellen einen hohen Kontaktwiderstand zwischen dem Silber und dem Siliciumsubstrat aufweisen und

20 hinsichtlich des Füllfaktors und des Wirkungsgrades nicht zufriedenstellend sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen zur Verfügung zu stellen, das die gleich-

25 zeitige Bildung einer Anti-Reflexions-Beschichtung und eines Kollektorkontakts durch Aufdrucken erlaubt und einen niedrigen Kontaktwiderstand zwischen dem Silber und dem Siliciumsubstrat ergibt.

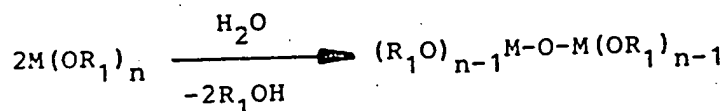
30 Die beigelegte Figur zeigt ein Fließdiagramm einer Solarzellenproduktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die obige Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch Beschichtung eines Siliciumsubstrats, welches einen p-n-Übergang enthält, mit einer Zusammensetzung, die wenigstens einen

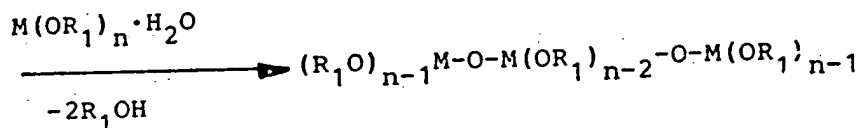
35 Alkoxyl-Liganden enthaltenden Metallkomplex, wenigstens eine Organo-

- 1 zinn-Verbindung und Lösungsmittel als wesentliche Komponenten enthält, Trocknen der Beschichtung falls notwendig, Aufbringen oder Aufdrucken einer leitfähigen Silberpaste an vorher festgelegten Stellen, Trocknen des Druckes oder
- 5 Produkts falls notwendig, und Hitzebehandlung des entstehenden Substrats bei einer Temperatur von 400 bis 900 °C.

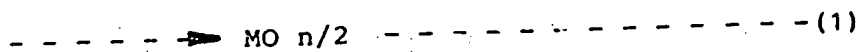
- Der Metall-Alkoxid-Komplex mit einer Alkoxygruppe als
- 10 Ligand wird durch die allgemeine Formel $M(OR_1)_n$, dargestellt, wobei M ein Metallion und R_1 eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe darstellt (OR_1 ist eine C_1 - C_{18} -Alkoxygruppe). Dieser Komplex wird durch Reaktion mit in Luft vorhandener Feuchtigkeit leicht hydrolysiert, wie durch folgende
- 15 Gleichung (1) gezeigt, wodurch Beschichtungsfilme dieses Komplexes gehärtet werden.



20



25

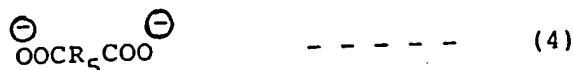
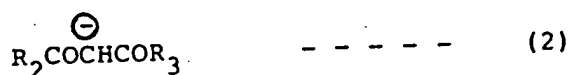


- Die Reaktion nach Gleichung (1) läuft jedoch zu weit, dadurch eine zu harte Beschichtung ergebend. Werden eine
- 30 solche übermäßig gehärtete Beschichtung und eine darauf aufgebrauchte oder aufgedruckte Silberpaste gleichzeitig gebrannt, wird das Silber die Beschichtung, die aus der Hydrolyse von $M(OR_1)_n$ resultiert, kaum durchdringen. Demzufolge wurde gefunden, daß die entstehende Solarzelle
- 35 keinen wesentlichen Kontakt des Silbers mit dem Silicium-

1 substrat aufweist.

Um die Hydrolyse nach Gleichung (1) zu kontrollieren, wurde ein Teil der Alkoxygruppen des Metallkomplexes durch
5 einen organischen Liganden ersetzt, der eine nichthydrolysierbare Bindung mit dem Metall bildet.

Für diesen Liganden sind 8-Diketoanionen, Carboxylatanionen und Dicarboxylatanionen, dargestellt durch die folgenden
10 allgemeinen Formeln (2), (3) und (4), geeignet.



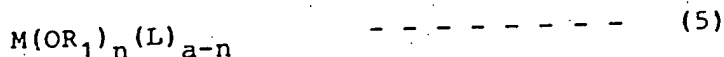
20 In diesen Formeln repräsentieren R_2 , R_3 und R_4 C_1 - C_{18} -Alkylgruppen und R_5 repräsentiert eine C_2 - C_{10} -Alkengruppe oder eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe.

Geeignete 8-Diketoanionen, dargestellt durch Formel (2), schließen zum Beispiel $CH_3\overset{\ominus}{C}OCHCOCH_3$, $CH_3\overset{\ominus}{C}OCHCOC_4H_9$, und
25 $CH_3\overset{\ominus}{C}OCHCOOCH_3$ ein. Geeignete Carboxylatanionen, dargestellt durch Formel (3), schließen zum Beispiel $CH_3\overset{\ominus}{C}OO$, $C_3H_7\overset{\ominus}{C}OO$, $C_2H_5COOCH=CH\overset{\ominus}{C}OO$ und $CH_3CH(OH)CH_2\overset{\ominus}{C}OO$ ein.
Geeignete Dicarboxylatanionen, dargestellt durch Formel (4), schließen zum Beispiel $\overset{\ominus}{O}OCCH=C(CH_3)\overset{\ominus}{C}OO$ ein.

30

Die aus dem Metallkomplex nach Formel (1) durch die teilweise Ersetzung der Alkoxygruppen durch die obigen Liganden entstehenden Verbindungen werden durch die allgemeine Formel

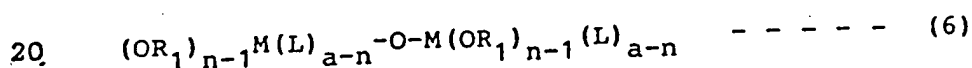
35



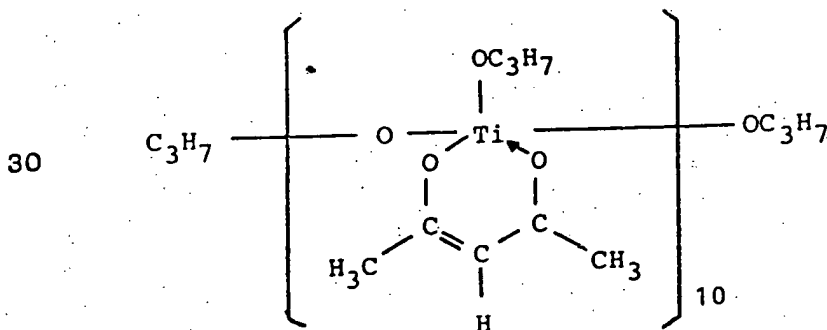
- 1 dargestellt, wobei M ein Metallion wie Zn, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo oder W ist; R_1 ist eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, L ist ein organischer Ligand, der eine nichthydrolysierbare Bindung mit dem Metallion bildet und wird speziell durch die Formeln (2), (3) oder (4) wie oben dargestellt; a ist die Wertigkeit von M und n ist eine ganze Zahl, die die Bedingung $1 \leq n < a$ erfüllt.

Geeignete Beispiele des Metallkomplexes nach Formel (5) sind $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$, $Al(OC_3H_7)_2(OCOC_3H_7)$, $Zr(OC_4H_9)_3(OCOC_7H_{15})$, $Ta(OC_2H_5)_3(C_2H_5COCHCOCH_3)_2$. Von diesen Verbindungen wird $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$ bevorzugt.

- 15 Hydrolytische Kondensationsprodukte der durch Formel (5) repräsentierten Verbindungen können auch verwendet werden. Diese Kondensationsprodukte werden durch die allgemeine Formel

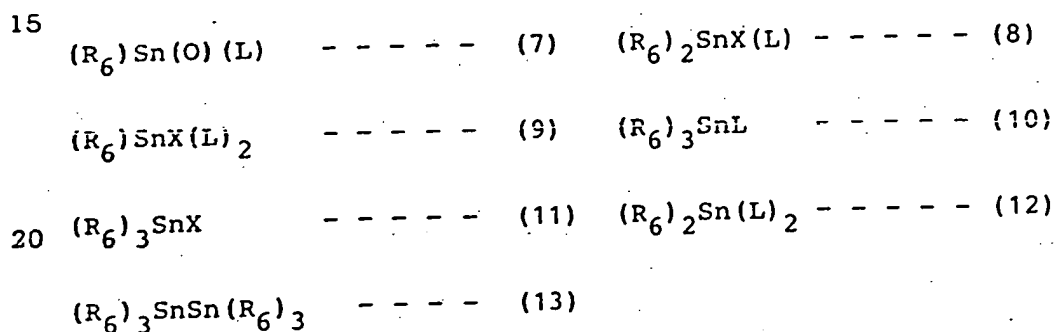


- repräsentiert, wobei M, R_1 , L, a und n die gleichen Festwerte wie in Formel (5) sind. Ein typisches Beispiel für die Verbindungen, die durch Formel (6) dargestellt werden, ist die Verbindung mit der folgenden Struktur:



- 1 Der Kontaktwiderstand, der bei der Herstellung von Solarzellen durch Bildung von Beschichtungen aus Verbindungen, die durch die Formeln (5) oder (6) dargestellt werden, und Aufbringen oder Aufdrucken eines Kontaktmusters mit einer leitfähigen Silberpaste, gefolgt von einer Hitzebehandlung, entstand, betrug jedoch bis zu etwa $0,3 \Omega \text{cm}^2$.

Es wurde aber gefunden, daß dieser Kontaktwiderstand durch Verwendung mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus den Verbindungen nach Formel (5) oder (6) und mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus Organozinnverbindungen, die durch die folgenden allgemeinen Formeln (7) bis (13) dargestellt werden, gesenkt werden kann.



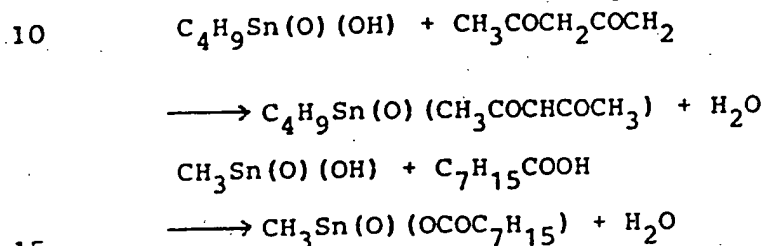
25 In den Formeln (7) bis (13) ist R_6 eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, L ist ein β -Diketoanion, dargestellt durch Formel (2), ein Carboxylatanion, dargestellt durch Formel (3), oder $1/2$ eines Dicarboxylatanions, dargestellt durch Formel (4), und X ist ein Hydroxidion, Halogenidion oder Nitration.

30 Typische Beispiele für die Organozinnverbindungen sind die folgenden: $C_4H_9\text{SnO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$, $(C_4H_9)_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})$, $(C_4H_9)_2\text{SnCl}(\text{CH}_3\text{COCHCOCOC}_3\text{H}_7)$, $(C_4H_9)_2\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, $C_4H_9\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{COCHCOC}_7\text{H}_{15})_2$,
35 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO})$, $(C_4H_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$.

1 Insbesondere sind die Verbindungen nach den Formeln (7) bis (9) bevorzugt, da sie feinere und zähere Filme ergeben.

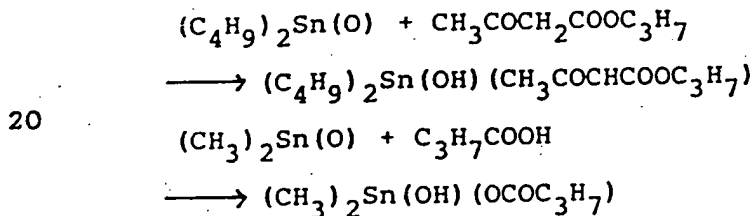
5 Verfahren zur Synthese dieser Organozinnverbindungen sind nachstehend durch Gleichungen anwendbarer Reaktionen verdeutlicht.

Verbindungen nach Formel (7), $R_6Sn(O)(L)$:

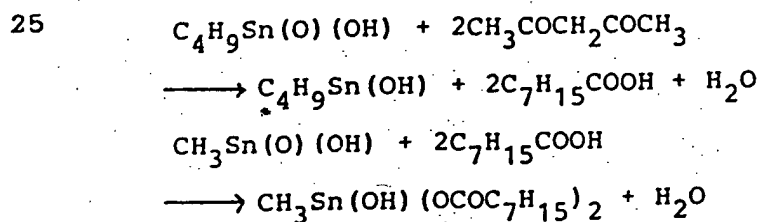


15

Verbindungen nach Formel (8), $(R_6)_2SnX(L)$:



Verbindungen nach Formel (9), $(R_6)_2SnX(L)_2$:



30

An Stelle der Verwendung einer isolierten Organozinnverbindung, dargestellt durch die Formeln $(R_6)_2Sn(O)(L)$, $(R_6)_2SnX(L)$ oder $(R_6)_2SnX(L)_2$ ist es auch möglich, die bei der
 35 Reaktion einer Verbindung der Formeln $(R_6)_2Sn(OH)$ oder $(R_6)_2Sn(O)$ mit einem β -Diketon oder mit einer Carbonsäure

- 1 in einem Lösungsmittel entstehende Mischung als solche mit dem Metallalkoxidkomplex nach Formel (5), $M(OR_1)_n(L)_{a-n}$ oder mit dem hydrolytischen Kondensationsprodukt davon zu mischen, und die entstehende Lösung zur Bildung der
- 5 Anti-Reflexions-Beschichtung zu verwenden.

Demgemäß enthält die für die Erfindung verwendete Zusammensetzung zur Bildung der Anti-Reflexions-Beschichtung wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus den Verbindun-

10 gen nach Formeln (5) und (6), und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den Organozinnverbindungen der Formeln (7) bis (13), und ein Lösungsmittel als wesentliche Komponenten.

- 15 Geeignete molare Mischungsverhältnisse von wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (5) und (6), zu wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus den Organozinnverbindungen nach Formeln (7) bis (13), betragen von 1:0,05 bis zu 1:3,0. Beträgt der Anteil der
- 20 Organozinnverbindung weniger als 0,05, wird nur eine geringe Wirkung bei der Erniedrigung des Kontaktwiderstandes erreicht, beträgt der Anteil mehr als 3,0, ist die Härte des entstehenden Films nicht ausreichend, um die leitfähige Silberpaste aufzubringen oder aufzudrucken, ohne den
- 25 Film anzugreifen beziehungsweise zu beschädigen (marring).

- Geeignete Mischungsverhältnisse, bezogen auf das Gewicht, der Summe von wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus Verbindungen nach Formeln (5) und (6) und wenigstens einer
- 30 Verbindung, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (7) bis (13), zum Lösungsmittel betragen von 5:95 bis zu 50:50. Beträgt der Gewichtsanteil des Lösungsmittels mehr als 95 %, ist der entstehende Film zu dünn, beträgt der Anteil weniger als 50 Gew.%, wird die Zusammensetzung zu
- 35 viskos und ist schwierig aufzubringen. Lösungsmittelanteile von 60 bis 80 Gew.% geben am besten verarbeitbare Zu-

1 sammensetzungen.

Für die Erfindung kann jegliches Lösungsmittel verwendet werden, das die Verbindung nach der Formel $M(OR_1)_n(L)_{a-n}$ 5 oder das hydrolytische Kondensationsprodukt davon und die Organozinnverbindung löst. Bevorzugte Lösungsmittel sind jedoch Alkohole, wie Ethanol und Isopropanol und Ethylen-glykol-monoalkylether, die die Bildung gleichmäßiger Be- 10 schichtungen erleichtern. Zwei oder mehrere dieser Lö- sungsmittel können in Kombination verwendet werden.

Die Anwendung der Zusammensetzung, um die Anti-Reflexions- Beschichtung auf dem Substrat zu bilden, wird durch Schleudergußbeschichtung (spinner coating), Aufwalzbe- 15 schichtung (roll coating), Eintauchen, Sprühen oder Be- sprühen, Sieb- bzw. Filmdruck (screen printing) oder andere Verfahren durchgeführt. Im Falle von Siebdruck kann ein Verdicker wie Nitrocellulose, Poly(methylmetacrylat) oder dergleichen zur Zusammensetzung für die Bildung einer 20 Anti-Reflexions-Beschichtung zugegeben werden, um die Viskosität auf einen für den Sieb- bzw. Filmdruck geeigne- ten Wert einzustellen.

Die Silberpaste zur Kontaktbildung enthält vorzugsweise ein 25 Silberpulver als Hauptkomponente und ein Ti-, Mg- oder Ni- Pulver und eine Blei-Bor-Silikatglasmasse als zusätzliche Komponenten.

Die Hitzebehandlung der Beschichtungen wird vorzugsweise bei 30 einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900°C durchgeführt. Temperaturen unter 400°C für die Behandlung resultieren in ungenügender Zersetzung der organischen Komponenten im Be- schichtungsfilm und in der Silberpaste, während Temperatu- ren über 900°C zu einer übermäßigen Diffusion von Silber in 35 das Silicium führen, was häufig Fehlerstellen (leakages) verursachen kann.

- 1 Die Erfindung wird nun im Detail unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

- 5 Eine n^+ -Schicht (spezifischer Widerstand etwa $1,5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) von 0,3 bis 0,5 μm Tiefe wurde durch ein Ionenimplantationsverfahren in einer Seite eines Silicium-
- 10 substrats vom p-Typ (eine kreisförmige dünne Scheibe (wafer) von 7,6 cm Durchmesser mit einem spezifischen Widerstand von 1 bis 5 Ωcm) und eine p^+ -Schicht von 1 bis 2 μm Tiefe wurde durch das Aluminiumdiffusionsverfahren in der gegen-
- überliegenden Seite des Substrats gebildet. Solche Siliciumsubstrate wurden als übergangsbildende Siliciumsubstrate für Solarzellen verwendet.
- 15 Die in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen wurden als Beschichtungsmaterialien für Anti-Reflexions-Beschichtungen hergestellt.
- 20 Diese Zusammensetzungen wurden mehrmals auf den n^+ -Schichtseiten der Siliciumsubstrate durch ein Schleudergußverfahren (spinner coating) aufgebracht. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 3000 min^{-1} und die Zeit 60 Sekunden. Anschließend wurden die Beschichtungen 2 jeweils bei etwa 100°C
- 25 10 Minuten getrocknet.

Eine Silberpaste zur Kontaktbildung wurde auf die folgende Weise hergestellt: eine viskose Lösung von Ethylcellulose (10 Gewichtsteile) in α -Terpineol (90 Gewichtsteile) wurde zu einer Mischung, bestehend aus einem Silber-

30 pulver (10 g) mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 1 μm , einem Ti-Pulver (1 g), welches zur Stabilisierung oberflächenbehandelt war, und einer Glasmasse vom $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Typ unter kräftigem Rühren zugegeben, wo-

35 durch sich die gewünschte Paste mit einer Viskosität von etwa 200 Poise (Schergeschwindigkeit 100/Sekunde) ergab.

1 Diese Paste wurde durch Siebdruck bzw. Filmdruck auf die
Anti-Reflexionsbeschichtung, die die n^+ -Schicht jedes Sili-
ciumsubstrats bedeckt, zur Bildung einer kammähnlichen Struk-
tur (pattern) 3 und zur Bildung einer anderen Struktur 4
5 auf die p^+ -Schicht jedes Substrats zur Bedeckung der gesam-
ten Oberfläche aufgebracht. Die aufgebrachte Paste wurde
bei 150°C 10 Minuten getrocknet. Dann wurden die entstehen-
den Substrate 10 Minuten bei 600°C in einer Stickstoffat-
mosphäre, die 50 ppm Sauerstoff enthielt, gebrannt, um die
10 gebrannten Strukturen 5, 6 und 7 zu bilden, die den Struk-
turen 3 bzw. 4 bzw. der Beschichtung 2 entsprechen.

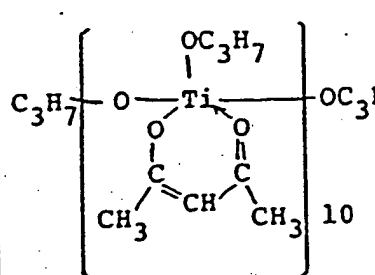
Die so hergestellten Solarzellen wurden auf Strom-Span-
nungseigenschaft (I-V-Eigenschaft), Kurzschlußstromdichte,
15 Öffnungsspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad untersucht.

Der Kontaktwiderstand zwischen Silber und der n^+ -Schicht
wurde ebenfalls gemessen. Jede der Zellen zeigte eine
Kurzschlußstromdichte von etwa $28\text{mA}/\text{cm}^2$ und eine Öffnungs-
20 spannung von etwa 0,59 V.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ergaben die Zusammensetzungen
der Proben Nr. 1 bis 17 so gute Eigenschaften, wie einen
Kontaktwiderstand von 0,03 bis $0,04\ \Omega\text{cm}^2$, einen Füllfaktor
25 von 0,78 bis 0,81 und Wirkungsgrade von 13,3 bis 13,6 %,
die gegenüber den Proben Nr. 18 bis 21, die durch Verwen-
dung bekannter Zusammensetzungen erhalten wurden, stark
verbessert sind. Die Proben Nr. 6 bis 16, d. h., Solar-
zellen, die durch Verwendung von Organozinnverbindungen
30 der Formeln $(R_6)_2\text{Sn}(\text{O})(\text{L})$ oder $(R_6)_2\text{Sn}(\text{X})(\text{L})$ hergestellt
wurden, waren besonders hinsichtlich der Feinheit der
Struktur bzw. des Aufbaus der gebildeten Anti-Reflexions-
Beschichtung überlegen.

TABELLE 1

3447635

Probe Nr.	Alkoxy-enthaltender Metallkomplex (A) (Gewichtsteile)
1	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \quad (40)$
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCOC}_3\text{H}_7) \quad (30)$
14	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{OCOC}_7\text{H}_{15}) \quad (50)$
15	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCHCOOCH}_3)_2 \quad (50)$
16	 $\quad (50)$
17	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \quad (20)$ $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCOC}_3\text{H}_7) \quad (15)$
18	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \quad (40)$
19	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCOC}_3\text{H}_7) \quad (30)$
20	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{OCOC}_7\text{H}_{15}) \quad (50)$
21	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCHCOOCH}_3)_2 \quad (50)$

Anmerkung: Ethylenglykolmonocethylether (100 Gew.-Teile)
wurde als Lösungsmittel verwendet

- Forts. -

3447635

TABELLE 1 (Forts.)

Organozinnverbindung (Gewichtsteile)		Molver- hältnis $\left(\frac{B}{A}\right)$	
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	(18)	0.50	
(C ₄ H ₉) ₃ Sn(OCOC ₃ H ₇)	(21)	0.51	
(CH ₃) ₂ Sn(OCOCH=CHCOOC ₂ H ₅) ₂	(24)	0.50	
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	(12)	0.55	
(CH ₃) ₃ Sn(CH ₃ COCHCOCH ₃)	(14)	0.48	
(CH ₃) ₂ Sn(OH)(NO ₃)	(13)	0.52	
CH ₃ Sn(O)(CH ₃ COCHCOCH ₃)	(14)	0.51	
C ₃ H ₇ Sn(O)(OCOC ₇ H ₁₅)	(18)	0.51	
(CH ₃) ₂ Sn(OH)(CH ₃ COCHCOCH ₃)	(15)	0.52	
(C ₄ H ₉) ₂ Sn(OH)(C ₃ H ₇ COCHCOOCH ₃)	(21)	0.49	
(C ₄ H ₉) ₂ Sn(OH)(OCOC ₇ H ₁₅)	(22)	0.51	
C ₄ H ₉ Sn(O)(CH ₃ COCHCOCH ₃)	(16)	0.50	
		0.27	
		0.50	
		0.63	
		0.26	
(CH ₃) ₂ Sn(OH)(NO ₃)	(10)	-	
C ₃ H ₇ Sn(O)(OCOC ₇ H ₁₅)	(5)	0.38	
keine		-	

- Forts. -

¹ Beispiel 2

Die in Tabelle 2 gezeigten Zusammensetzungen wurden aus $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCHCH}_3)_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{O})(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ und Ethylenglykolmonoethylether hergestellt. Unter Verwendung ⁵ dieser Zusammensetzungen wurden Solarzellen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Die charakteristischen Werte dieser Zellen sind in Tabelle 2 gezeigt.

10

15

20

25

30

35

TABELLE 2

Probe Nr.	Mischungsanteil von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ (A) (Gewichtsteile)	Mischungsanteil von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{O})-$ $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ (B) (Gewichtsteile)	Angriff (Marriage) an Anti- Reflexions- beschichtung	Molver- hältnis (B/A)	charakteristische Werte		
					Kontakt- wider- stand (Ωcm^2)	Füll- faktor	Wirkungs- grad (%)
22	(40)	(0.3)	keiner	0.01	0.20	0.55	9.8
23	(40)	(1.0)	"	0.03	0.11	0.60	10.8
24	(40)	(1.6)	"	0.05	0.03	0.81	13.6
25	(40)	(6.4)	"	0.2	0.03	0.80	13.5
26	(40)	(32)	"	1	0.03	0.81	13.6
27	(40)	(96)	"	3	0.03	0.80	13.5
28	(40)	(128)	"	4	0.03	0.30	13.5

Anmerkung: Ethylenglykolmonoether (100 Gewichtsteile) wurde als Lösungsmittel verwendet.

3447635

- 1 Aus Tabelle 2 kann entnommen werden, daß der Kontaktwiderstand einen Sättigungswert erreicht, wenn das molare Verhältnis von $C_4H_9Sn(O)(CH_3COCHCOCH_3)$ zu $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$ unter 0,05 liegt. Im Gegensatz dazu, wurde ein Eindruck der Siebdruck- bzw. Filmdruckplatte in der Anti-Reflexions-Beschichtung unter dem Mikroskop beobachtet, wenn das Verhältnis über 3,0 erhöht wurde.

Beispiel 3

- 10 Eine Zusammensetzung wurde gebildet aus $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$ (40 Gewichtsteile), $C_4H_9Sn(O)(CH_3COCHCOCH_3)_2$ (32 Gewichtsteile) und Ethylen-glykolmonoethylether (30 Gewichtsteile) und auf ein Siliciumsubstrat aufgebracht. Es konnte jedoch sogar bei 15 so hohen Rotationsgeschwindigkeiten wie 8000min^{-1} keine gleichmäßige Beschichtung erreicht werden, da die Zusammensetzung zu viskos war.

Beispiel 4

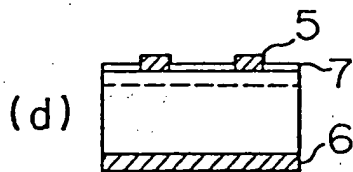
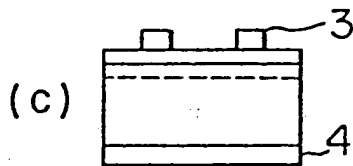
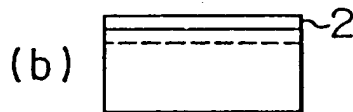
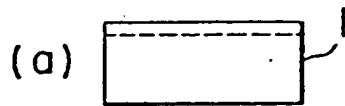
- 20 Eine Zusammensetzung wurde hergestellt aus $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$ (40 Gewichtsteile), $C_4H_9Sn(O)(CH_3COCHCOCH_3)_2$ (32 Gewichtsteile) und Ethylen-glykolmonoethylether (1300 Gewichtsteile) und auf ein Siliciumsubstrat aufgebracht. Es konnte jedoch sogar bei 25 so niedrigen Rotationsgeschwindigkeiten wie 500min^{-1} keine Anti-Reflexions-Beschichtung mit der notwendigen Dicke von 700 Å (70 nm) oder mehr erhalten werden.

24
- Leerseite -

Figur:

25.
Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

34 47 635
H 01 L 31/18
28. Dezember 1984
18. Juli 1985



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:-

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**